

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. April 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/026946 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷:
B32B 27/32, B65D 65/40

C08J 5/18,

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010077

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. September 2003 (11.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 42 730.5 13. September 2002 (13.09.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): TICONA GMBH [DE/DE]; Professor-Staudinger-Strasse, 65451 Kelsterbach (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEUKELBACH, Dirk [DE/DE]; Friedrich-Ebert-Strasse 73B, 64331 Weiterstadt (DE). BEER, Ekkehard [DE/DE]; Adolfsecker Weg 15, 65307 Bad Schwalbach (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF A PACKAGING MADE OF THERMOFORMABLE FILM HAVING HIGH THERMAL STABILITY AND A VAPOUR BARRIER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINER VERPACKUNG AUS THERMOFORMBARER FOLIE MIT HOHER WÄRMEFORMBESTÄNDIGKEIT UND WASSERDAMPFBARRIERE

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of a packaging made of thermoformable film consisting of thermoplastic polyolefins. The film is thermoformed at temperatures ranging from 70 - 170 °C and the packaging thus produced has high thermal stability ranging from 60 - 200 °C and a high vapour barrier. The thermoformable film contains an amount of COC ranging from 5 - 100 wt. % and has a glass temperature T_g in area 15 ranging from 65 - 200 °C.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zum Herstellen einer Verpackung aus thermoformbarer Folie aus thermoplastischen Polyolefinen sieht das Thermoformen der Folie bei Temperaturen im Bereich von 70 bis 170 °C vor und ergibt so eine Verpackung mit einer hohen Wärmeformbeständigkeit im Bereich von 60 bis 200 °C und einer hohen Wasserdampfbarriere. Die thermoformbare Folie enthält eine Menge im Bereich von 5 bis 100 Gew.-% COC mit einer Glasatemperatur T_g im Bereich 15 von 65 bis 200 °C.



WO 2004/026946 A1

Verfahren zum Herstellen einer Verpackung aus thermoformbarer Folie mit hoher Wärmeformbeständigkeit und Wasserdampfbarriere

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer Verpackung aus einer thermoformbaren Folie aus thermoplastischen Polyolefinen durch Thermoformen, die nach dem Thermoformen eine hohe Wärmeformbeständigkeit und eine hohe Wasserdampfbarriere besitzt.

10 Aus der JP 2000 202951 A2 sind thermoformbare Folien bekannt mit einem Mehrschichtaufbau aus einem meist halogenhaltigen Polymer wie Polyvinylchlorid (PVC) als Trägerfolie und einer Mischung eines amorphen Cycloolefin-copolymers (COC) mit einem teilkristallinen Polyolefin hoher Dichte wie hochdichtetes Polyethylen (HDPE), niederdichtetes Polyethylen (LDPE) oder lineares niederdichtetes Polyethylen (LLDPE) als Deckschichten. Nachteilig daran ist
15 allerdings der Halogenanteil in der Trägerfolie und die meist nicht zufriedenstellende Wärmeformbeständigkeit, die nicht ausreicht, um die thermogeformte Folie ohne Formänderung einer Sterilisation mit Hilfe von Wasserdampf zu unterziehen.

20 Aus der DE-A 100 09 646 ist eine Polymermischung enthaltend amorphes COC als solche bekannt und Folien oder Blisterverpackungen, die aus der Polymermischung hergestellt werden. Die Schrift beschreibt zwar, dass die beschriebene Mischung geeignet ist, um das Relaxationsverhalten, das Schrumpfverhalten oder die Wärmeformbeständigkeit zu beeinflussen, aber sie macht keine
25 Aussage über das Wesen und das Ausmaß der erreichten Wärmeformbeständigkeit.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein neues Verfahren zum Herstellen von Verpackungen zu finden, bei dem eine Folie eingesetzt wird, die eine
30 sehr gute Thermoformbarkeit besitzt. Die so durch Thermoformen hergestellte

- 2 -

Verpackung soll eine verbesserte Wärmeformbeständigkeit besitzen, im günstigsten Fall so eine hohe Wärmeformbeständigkeit aufweisen, dass sie wasserdampfsterilisierbar ist, d.h. dass sie ihre geometrische Form bei Einwirken einer Temperatur im Bereich von bis zu 121 °C über eine Zeitdauer von mindestens 20 min nicht verändert. Zusätzlich zu dieser Eigenschaft soll die Verpackung auch noch eine zuverlässig gute Barriere gegenüber dem Durchtritt von Wasserdampf bieten und unter wirtschaftlichen Bedingungen großtechnisch zu produzieren sein.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren der eingangs genannten Gattung, dessen Kennzeichenmerkmal darin zu sehen ist, dass die thermoformbare Folie eine Menge im Bereich von 5 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise von 20 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 25 bis 80 Gew.-%, COC mit einer Glastemperatur T_g im Bereich von 65 bis 200 °C, gemessen nach DIN EN ISO 11357-1 mit Hilfe einer DSC bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min, enthält und dass die daraus durch Thermoformen bei einer Temperatur im Bereich von 70 bis 170 °C, vorzugsweise von 80 bis 160 °C, hergestellte Verpackung eine Wärmeformbeständigkeit im Bereich von 60 bis 200 °C besitzt, vorzugsweise von 80 bis 200 °C, besonders bevorzugt von 110 bis 180 °C.

Das Thermoformen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zweckmäßig über eine Zeitdauer von 0, 5 bis 10 s, vorzugsweise von 1 bis 7 s, bei der entsprechenden Temperatur durchgeführt.

Die mittlere Molmasse der Cycloolefincopolymeren lässt sich bei ihrer Herstellung durch Wasserstoff-Dosierung, Variation der Katalysatorkonzentration oder Variation der Temperatur steuern. Die für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete thermoformbare Folie enthält Cycloolefincopolymere mit einer mittleren Molmassen M_w im Bereich von 500 bis 2 000 000 g/mol, vorzugsweise von 1 000 bis 1 000 000 g/mol, insbesondere von 3 000 bis 500 000 g/mol. Diese mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) in

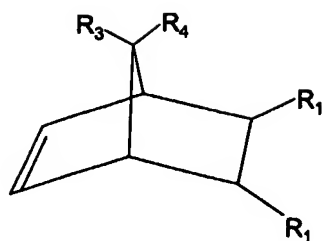
Chloroform bei 35 °C mit Hilfe eines RI Detektors bestimmten Molmassen sind relativ und beziehen sich auf eine Eichung mit eng verteilten Polystyrol-standards.

5 Die beschriebenen Cycloolefincopolymere besitzen gemäß DIN 53 728 Viskositätszahlen VZ im Bereich von 5 bis 5000 ml/g, vorzugsweise von 5 bis 2000 ml/g und insbesondere von 5 bis 1000 ml/g.

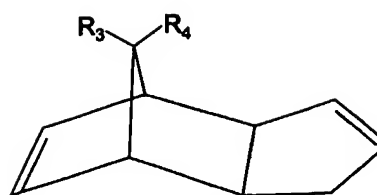
10 Die thermoformbare Folie weist im allgemeinen eine Dicke im Bereich von 5 bis 1000 µm auf, vorzugsweise von 50 bis 600 µm, besonders bevorzugt von 100 bis 500 µm. Sie kann dabei als Monofolie vorliegen oder als Mehrschichtfolie mit zwei, drei oder noch mehr Schichten, wobei aber die Schichtdicke der COC-haltigen Lage mindestens 10 % der Gesamtdicke der Mehrschichtfolie betragen sollte.

15 Das in der thermoformbaren Folie enthaltene COC enthält im allgemeinen 0,1 bis 100,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von mindestens einem polycyclischen Olefin der nachfolgenden
20 Formeln I, II, II', III, IV, V oder VI

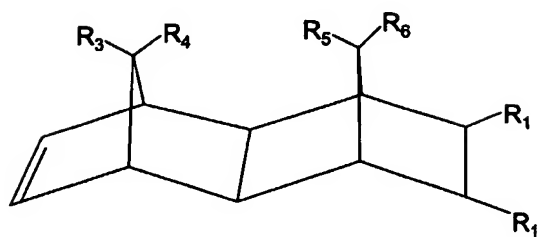
- 4 -



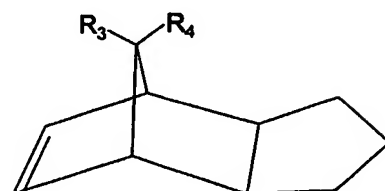
(I)



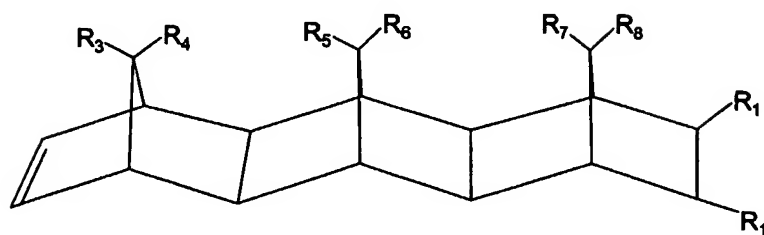
(II)



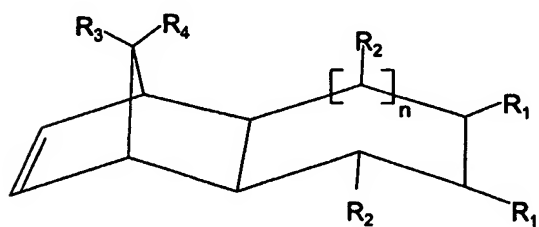
(III)



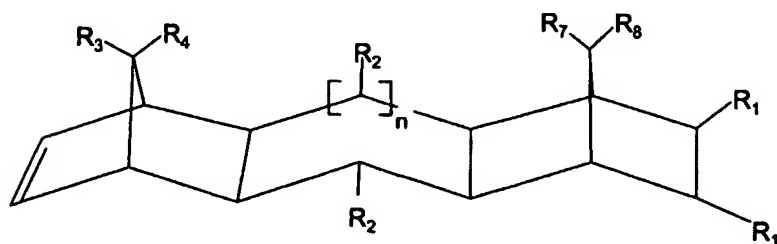
(II')



(IV)



(V)

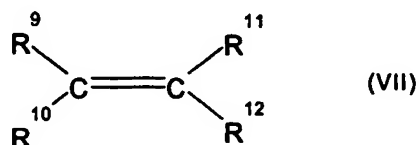


(VI)

worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und ein

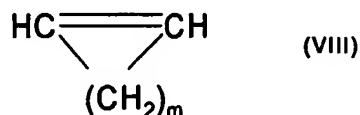
Wasserstoffatom oder einen C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, wie einen linearen oder verzweigten C₁-C₈-Alkylrest, C₆-C₁₈-Arylrest, C₇-C₂₀-Alkylenarylrest, einen cyclischen oder acyclischen C₂-C₂₀-Alkenylrest bedeuten, oder einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste R¹ bis R⁸ in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben können, worin n Werte von 0 bis 5 annehmen kann, und

0 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII



worin R⁹, R¹⁰, R¹¹ und R¹² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest wie einen C₁-C₈-Alkylrest oder einen C₆-C₁₈-Arylrest bedeuten.

Außerdem können die verwendeten Cycloolefincopolymere 0 bis 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von einem oder mehreren monocyclischen Olefinen der Formel VIII



worin m eine Zahl von 2 bis 10 ist.

Bei den cyclischen Olefinen sind ebenfalls Derivate dieser cyclischen Olefine mit polaren Gruppen, wie Halogen-, Hydroxyl-, Ester-, Alkoxy-, Carboxy-, Cyano-, Amido-, Imido- oder Silylgruppen, eingeschlossen.

5 Bevorzugt im Sinne der Erfindung sind COCs, die polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von polycyclischen Olefinen der Formeln I oder III, und polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von acyclischen Olefinen der Formel VII, insbesondere Olefine mit Norbornengrundstruktur wie Norbornen und Tetracyclododecen und gegebenenfalls Vinylnorbornen oder
10 Norbornadien.

Bevorzugt sind auch Cycloolefincopolymere mit polymerisierten Einheiten, abgeleitet von acyclischen Olefinen mit endständigen Doppelbindungen wie α -Olefine mit 2 bis 20 C-Atomen, insbesondere Ethylen oder Propylen,
15 beispielsweise Ethylen/Norbornen- und Ethylen/Tetracyclododecen-Copolymere.

Als Terpolymere sind bevorzugt Ethylen/Norbornen/Vinylnorbornen-, Ethylen/Norbornen/Norbornadien-, Ethylen/Tetracyclododecen/Vinylnorbornen-,
20 Ethylen/Tetracyclododecen/Vinyltetracyclododecen- oder Ethylen/Norbornen/Dicyclopentadien-Terpolymere.

Ganz besonders vorteilhaft ist als COC ein Copolymer aus Ethylen und Norbornen einsetzbar.

25 Der Anteil der polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von einem Polyen, bevorzugt Vinylnorbornen oder Norbornadien, liegt im allgemeinen bei 0,1 bis 50,0 mol-%, vorzugsweise bei 0,1 bis 20,0 mol-%, der Anteil des acyclischen Monoolefins der Formel VII beträgt im allgemeinen 0 bis 99,9 mol-%,
30 vorzugsweise 5,0 bis 80,0 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefinpolymers. In den beschriebenen Terpolymeren liegt der Anteil des polycyclischen Monoolefins bei 0,1 bis 99,9 mol-%, vorzugsweise 3,0 bis

75,0 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des COCs.

Die thermoformbare Folie kann transparent sein oder auch durch Zugabe von Polymeren, die mit dem COC keine homogene Mischung bilden oder Pigmenten, als opake Folie vorliegen, oder mit löslichen Farbstoffen als gefärbte Folie hergestellt werden.

Der Einsatz des COCs verbessert nicht nur die Siegelfähigkeit und den Schlupf der Folie, sondern erhöht auch die Farbhaftung auf der erfindungsgemäß hergestellten Verpackung bei ihrer Beschriftung oder Bedruckung.

Abmischungen der genannten Polymere mit typischen Kunststoffadditiven wie Antioxidantien, Metalldesaktivatoren, Lichtschutzmitteln, Weichmachern, Gleitmitteln, Verarbeitungshilfsmitteln, Antistatika, optischen Aufhellern, Biostabilisatoren, Brandschutzmittel, sowie Füll- und Verstärkungsmittel (siehe auch Gächter, Müller, Plastics Additive Handbook, 4th edition, 1993, München, Hanser) sind ebenfalls geeignet.

Die Cycloolefincopolymere können in bekannter Weise hergestellt werden bei Temperaturen von -78 bis 200 °C und einem Druck von 0,01 bis 200 bar, in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatorsysteme, die mindestens eine Übergangsmetallverbindung und gegebenenfalls einen Cokatalysator und gegebenenfalls ein Trägermaterial enthalten. Als Übergangsmetallverbindungen eignen sich Metallocene, insbesondere stereorigide Metallocene. Beispiele für Katalysatorsysteme, die für die Herstellung der COCs geeignet sind, sind z.B. beschrieben in US-A-5,008,356, EP-A-0 407 870, EP-A-0 485 893 und EP-A-0 503 422, worauf Bezug genommen wird.

Die Herstellung der Cycloolefincopolymere kann auch auf anderen, nachfolgend kurz skizzierten Wegen erfolgen : Katalysatorsysteme, basierend auf Mischkatalysatoren aus Titansalzen und Aluminiumorganylen, werden in DD-A-109 224 und DD-A-237 070 beschrieben. EP-A-0 156 464 beschreibt die

Herstellung mit Katalysatoren auf Vanadiumbasis.

Die Cycloolefincopolymere können auch durch ringöffnende Polymerisation mindestens eines der Monomere mit den Formeln I bis VI und anschließender Hydrierung der erhaltenen Produkte erhalten werden.

Die Polymerisation kann auch mehrstufig erfolgen, wobei auch Blockcopolymere entstehen können, siehe dazu DE-A-42 05 416.

Unter COC werden solche Polyolefine verstanden, die trotz einer regellosen Anordnung der Molekülketten bei Raumtemperatur Feststoffe sind. Die Wärmeformbeständigkeiten der Cycloolefincopolymere lassen sich in einem weiten Bereich einstellen. Als Anhaltspunkt für die Wärmeformbeständigkeit, wie sie nach ISO 75 Teil 1 und Teil 2 an Spritzgußformkörpern bestimmt werden kann, lässt sich für Cycloolefincopolymere die Glasübergangstemperatur T_g heranziehen, gemessen nach DIN EN ISO 11357-1 mit Hilfe einer DSC bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min. Die beschriebenen Cycloolefincopolymere weisen Glasübergangstemperaturen im Bereich von 65 bis 200 °C auf, vorzugsweise von 85 bis 200 °C, insbesondere von 120 bis 190 °C. Die erfindungsgemäße Folie kann auch ggf. Mischungen von verschiedenen COCs mit unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen enthalten.

Die Dichte der Cycloolefincopolymere, die in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, liegt üblicherweise im Bereich von 0,9 bis 1,1 g/cm³, vorzugsweise 0,9 bis 1,05 g/cm³.

Als Polyolefine, die neben dem COC in der Folie gemäß der Erfindung eingesetzt werden können, sind Polyethylene hoher oder niedriger Dichte (HDPE, LDPE, LLDPE), Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Ionomer, Polypropylen, Olefin-Copolymere, Plastomere oder Mischungen daraus geeignet.

Es gibt Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei denen die thermoformbare Folie mit weiteren Folien zu einem Mehrschichtenverbund kombiniert wird. Der Verbund kann durch Laminieren von vorher einzeln für sich hergestellten Folien, durch Koextrusion oder durch Extrusionsbeschichtung bzw. Extrusionskaschierung hergestellt werden. Zusätzlich können zwischen den einzelnen Schichten weitere, die Haftung verbessernde Schichten vorgesehen sein. Die hierfür eingesetzten Substanzen können mindestens ein oder mehrere Polymere enthalten und sind als solche allgemein bekannt.

Besonders überraschend war, dass der bei dem Fertigungsprozeß der thermoformbaren Folie anfallende Folienverschnitt mit allen seinen Komponenten wieder als Regranulat eingesetzt und somit wiederverwertet werden kann, ohne die Thermoformbarkeit der Folie und die Wärmeformbarkeit der daraus hergestellten Verpackung negativ zu beeinträchtigen. Hierdurch lässt sich die Wirtschaftlichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens deutlich verbessern und eine Umweltbelastung reduzieren.

Die die Haftung verbessernde Schicht kann vorteilhaft in der Schmelze oder aber als Lösung, Suspension oder lösemittelhaltiger Klebstoff aufgebracht werden.

Thermoformbare Folien für das erfindungsgemäße Verfahren können beispielsweise hergestellt werden durch ein bekanntes Verfahren zur Herstellung einer Kunststoff-Mono- oder Mehrschichtfolien, bei welchem die Polymeren für die Folie und/oder die Polymermischungen in einem Extruder komprimiert, erwärmt und anschließend die Schmelze oder die Schmelzen durch eine Flachdüse extrudiert werden und die so erhaltene Folie auf einer oder mehreren Walzen oder auf Stahlbändern abgezogen wird. Gegebenenfalls zugesetzte Additive können bereits im Polymer bzw. in der Polymermischung enthalten sein oder sie werden via Masterbatch-Technik zugegeben.

Die Schmelze/n können auch durch eine Ringdüse extrudiert werden, wobei die so erhaltene Folie auf einer Blasfolienanlage zur Folie verarbeitet und über Walzen oder über Bänder flachgelegt wird.

Gegebenenfalls kann/können eine oder beide Oberfläche/n der Folie nach bekannten Methoden korona- oder flammbehandelt werden. Durch eine Behandlung der Oberfläche wird diese für eine nachfolgende Beschriftung oder Bedruckung nach allgemein bekannten Methoden vorbereitet.

Es war besonders überraschend, dass das erfindungsgemäße Verfahren beim Einsatz der thermoformbaren Folie, die vorstehend in allen Einzelheiten beschrieben ist, sich beim Thermoformen durch eine besonders gute Detailwiedergabe auszeichnet und dass sich vor allem die Wanddicke beim Thermoformen sehr gleichmäßig ausbildet. Weiter überraschend war, dass das Siegelverhalten von zwei derart hergestellten Folien zueinander sehr gut ist, d.h. es ließen sich bei niedriger Siegelanspringtemperatur dichte Siegelverbunde herstellen, die anschließend aber wieder per Hand zu lösen waren, bzw. ließen sich bei erhöhter Siegeltemperatur mechanisch unlösbare Verbindungen erzeugen. Ein weiterer Vorteil der thermoformbaren Folie ist ihr hervorragendes Stanzverhalten, was dadurch zum Ausdruck kommt, dass sie beim Ausstanzen keine scharfen Kanten oder Ecken ausbildet.

Ausführungsbeispiele

In den nachfolgenden Beispielen wurden die folgenden Ausgangsmaterialien eingesetzt:

1. Ethylen-Norbornen Copolymer mit einer Glasübergangstemperatur (T_g) von 80 °C und einer Viskositätszahl (VZ) von 80 ml/g (Handelsname [®]Topas 8007, Ticona GmbH, Frankfurt a. M.).

2. Ethylen-Norbornen Copolymer mit einer T_g von 140 °C und einer VZ von 60 ml/g (Handelsname [®]Topas 6013, Ticona GmbH, Frankfurt a. M).

3. Polyethylen (Handelsname [®]Lupolex 18QFA, Basell GmbH)

4. Polyethylen (Handelsname [®]Luflexen 18PFAX, Basell GmbH)

5. Polypropylen (Handelsname HB600TF, Borealis)

Aus den genannten Materialien wurden gemäß den in Tabelle 1 angeführten Beispielen Folien durch Extrusion hergestellt und um 100% bei den angegebenen Temperaturen gestreckt. Anschließend wurde die Längenänderung dieser gestreckten Folien als Funktion der Temperatur über 20 min bestimmt. Der Wert für den Schrumpf ergibt sich aus der Differenz der Länge vor und nach der Wärmelagerung geteilt durch die Ausgangslänge. Der Schrumpf ist ein Maß für die Wärmeformstabilität der thermogeformten Folien wie z.B. tiefgezugene Blisterverpackungen.

Tabelle 1

Beispiel	COC	Polyolefin	Strecktemperatur [°C]	Schrumpf- temperatur* [°C]	Wasserdampf- durchlässigkeit [g/m ² ·d]
1a	100% 8007	-	90	80	1
1b	80% 8007	20% 18QFA	90	75	1,2
1c	60% 8007	40% 18QFA	90	70	1,5
1d	20% 8007	80% 18QFA	90	30	3,8
2a	100% 6013	-	150	142	1,3
2b	80% 6013	20% 18PFAX	150	144	1,5
2c	60% 6013	40% 18PFAX	150	141	1,8
2d	40% 6013	60% 18PFAX	150	144	2,9
2e	20% 6013	80% 18PFAX	150	143	4,2

- 12 -

V1	-	100% 18QFA	90	< 30	4,8
V2	-	100% 18PFAX	150	80	4,7
V3	-	100% PP	70	65	2,5

*Als Schrumpftemperatur wird diejenige Temperatur angegeben, bei der der Schrumpf nach 20 min genau 5 % beträgt.

5 ** Die Messung der Wasserdampfdurchlässigkeit erfolgte nach ASTM F 372 bei einer Temperatur von 38 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 90 % normiert auf eine Folie von 100 µm.

10 Die Werte in Tabelle 1 zeigen deutlich die Erhöhung der Temperaturstabilität aller Polyolefinfolien durch Blenden mit COC. Z.B. können tiefgezogene Blister aus Folien, die COC mit einer T_g von 140 °C enthalten, mit Wasserdampf bei einer Temperatur von 121 °C sterilisiert werden, ohne dass ein Rückschrumpf oder eine Formänderung eintritt.

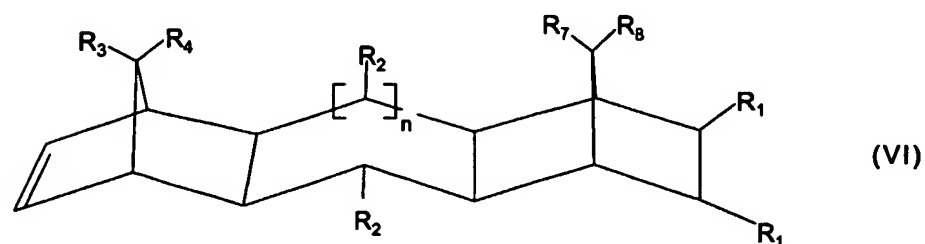
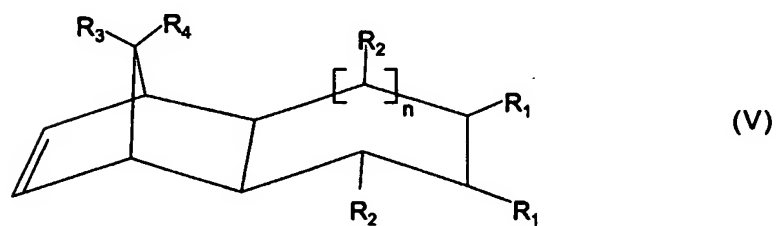
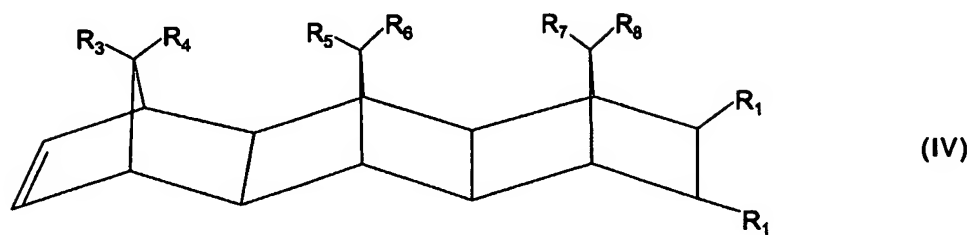
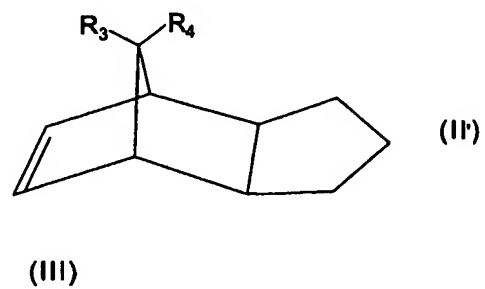
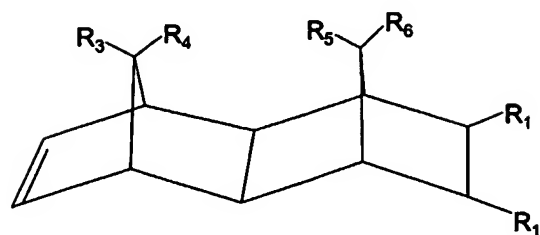
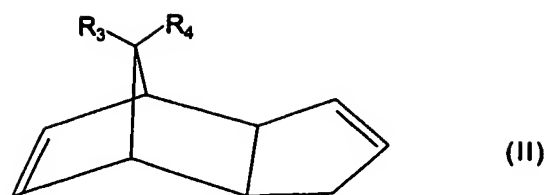
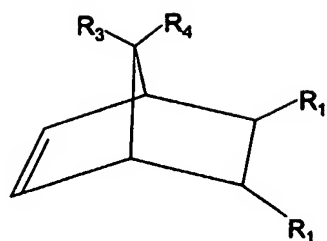
15

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer Verpackung aus einer thermoformbaren Folie aus thermoplastischen Polyolefinen durch Thermoformen, die nach dem Thermoformen eine verbesserte Wärmeformbeständigkeit und eine hohe Wasserdampfbarriere besitzt, dadurch gekennzeichnet, dass die thermoformbare Folie eine Menge im Bereich von 5 bis 100 Gew.-% COC, bezogen auf das Gesamtgewicht an Polyolefinen, mit einer Glasktemperatur T_g im Bereich von 65 bis 200 °C, gemessen nach DIN EN ISO 11357-1 mit Hilfe einer DSC bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min, enthält und dass die daraus durch Thermoformen bei einer Temperatur im Bereich von 70 bis 170 °C, vorzugsweise von 80 bis 160 °C, hergestellte Verpackung eine Wärmeformbeständigkeit im Bereich von 60 bis 200 °C besitzt, vorzugsweise von 80 bis 200 °C, besonders bevorzugt von 110 bis 180 °C.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das COC eine mittlere Molmasse, ausgedrückt als M_w , im Bereich von 500 bis 2 000 000 g/mol besitzt, vorzugsweise von 1 000 bis 1 000 000 g/mol, insbesondere von 3 000 bis 500 000 g/mol.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das COC eine Viskositätszahl gemäß DIN 53 728 im Bereich von 5 bis 5 000 ml/g, vorzugsweise von 5 bis 2 000 ml/g und insbesondere von 5 bis 1 000 ml/g besitzt.
4. Verfahren nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die thermoformbare Folie eine Monofolie oder eine Mehrschichtfolie ist und eine Gesamtdicke im Bereich von 5 bis 2000 µm aufweist, vorzugsweise von 50 bis 500 µm, besonders bevorzugt von 200 bis 400 µm.

5. Verfahren nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das COC 0,1 Gew.-% bis 100,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des COCs, polymerisierte Einheiten enthält, welche sich ableiten von mindestens einem polycyclischen Olefin der Formeln I, II, II', III, IV, V oder VI

- 15 -

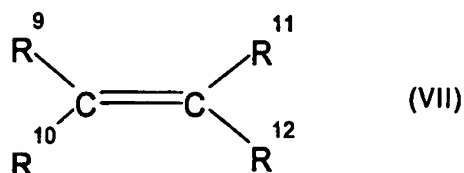


worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und

ein Wasserstoffatom oder einen C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, wie einen linearen oder verzweigten C₁-C₈-Alkylrest, C₆-C₁₈-Arylrest, C₇-C₂₀-Alkylenarylrest, einen cyclischen oder acyclischen C₂-C₂₀-Alkenylrest bedeuten, oder einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste R¹ bis R⁸ in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben, worin n Werte von 0 bis 5 darstellt,

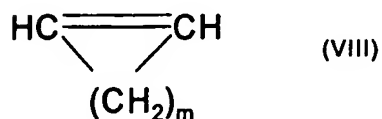
und

0 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII



worin R⁹, R¹⁰, R¹¹ und R¹² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest wie einen C₁-C₈-Alkylrest oder einen C₆-C₁₈-Arylrest bedeuten.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das COC eine Menge von 0 bis 45 Gew.-%, bezogen auf seine Gesamtmasse, polymerisierte Einheiten enthält, die sich von einem oder mehreren monoolefinischen Olefinen der Formel VIII



ableiten, worin m eine Zahl von 2 bis 10 ist.

- 5 7. Verfahren nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das COC eine Glasatemperatur T_g im Bereich von 85 bis 200 °C hat, vorzugsweise von 120 bis 190 °C, und dass sie ggf. Mischungen von COCs mit unterschiedlicher T_g enthält.
- 10 8. Verfahren nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die thermoformbare Folie als weitere Polyolefine Polyethylene hoher oder niederer Dichte (HDPE, LDPE, LLDPE), Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Ionomer, Polypropylen, Olefin-Copolymere, Plastomere oder Mischungen daraus enthält.
- 15 9. Verfahren nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die thermoformbare Folie bis zu 40 Gew.-% aus bei der Herstellung anfallendem Folienverschnitt in Form von Regranulat enthält.
- 20 10. Verpackung, hergestellt nach einem Verfahren nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet dass sie nach dem Thermoformen der thermoformbaren Folie eine Wärmeformbeständigkeit im Bereich von 60 bis 200 °C besitzt, vorzugsweise von 80 bis 200 °C, besonders bevorzugt von 110 bis 180 °C.
- 25 11. Verpackung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Blisterverpackung ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10077

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J5/18 B32B27/32 B65D65/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J B32B B65D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01 64786 A (TICONA GMBH ; BERGER KLAUS (DE); HATKE WILFRIED (DE); GOERLITZ WOLF) 7 September 2001 (2001-09-07) the whole document & DE 100 09 646 A 13 September 2001 (2001-09-13) cited in the application ---	1-11
A	US 2002/012781 A1 (BEER EKKEHARD ET AL) 31 January 2002 (2002-01-31) the whole document ---	1-11
A	EP 0 384 694 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 29 August 1990 (1990-08-29) the whole document ---	1-11
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 December 2003

Date of mailing of the international search report

30/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puttins, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/10077

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 1 323 524 A (HUHTAMAKI DEUTSCHLAND GMBH & C; HYDRO ALUMINIUM DEUTSCHLAND GM (DE) 2 July 2003 (2003-07-02) claims 1-11 -----	4-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10077

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0164786	A	07-09-2001	DE	10009646 A1	13-09-2001
			CA	2403755 A1	07-09-2001
			WO	0164786 A1	07-09-2001
			EP	1268661 A1	02-01-2003
			JP	2003531923 T	28-10-2003
			US	2003166781 A1	04-09-2003
<hr/>					
US 2002012781	A1	31-01-2002	DE	19644675 A1	30-04-1998
			DE	19725975 A1	24-12-1998
			CA	2219156 A1	28-04-1998
			EP	0838293 A2	29-04-1998
			JP	10168201 A	23-06-1998
<hr/>					
EP 0384694	A	29-08-1990	AT	143029 T	15-10-1996
			CA	2010320 A1	20-08-1990
			DE	69028560 D1	24-10-1996
			DE	69028560 T2	06-03-1997
			EP	0384694 A2	29-08-1990
			JP	2289637 A	29-11-1990
			JP	2851891 B2	27-01-1999
			KR	9308736 B1	13-09-1993
			US	5218049 A	08-06-1993
<hr/>					
EP 1323524	A	02-07-2003	DE	10164015 A1	17-07-2003
			WO	03055681 A1	10-07-2003
			EP	1323524 A1	02-07-2003
<hr/>					

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08J5/18 B32B27/32 B65D65/40		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08J B32B B65D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 01 64786 A (TICONA GMBH ; BERGER KLAUS (DE); HATKE WILFRIED (DE); GOERLITZ WOLF) 7. September 2001 (2001-09-07) das ganze Dokument & DE 100 09 646 A 13. September 2001 (2001-09-13) in der Anmeldung erwähnt ---	1-11
A	US 2002/012781 A1 (BEER EKKEHARD ET AL) 31. Januar 2002 (2002-01-31) das ganze Dokument ---	1-11
A	EP 0 384 694 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 29. August 1990 (1990-08-29) das ganze Dokument --- -/--	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 17. Dezember 2003		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 30/12/2003
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Puttins, U

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP 1 323 524 A (HUHTAMAKI DEUTSCHLAND GMBH & C; HYDRO ALUMINIUM DEUTSCHLAND GM (DE) 2. Juli 2003 (2003-07-02) Ansprüche 1-11 -----	4-11

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0164786	A	07-09-2001	DE 10009646 A1	13-09-2001
			CA 2403755 A1	07-09-2001
			WO 0164786 A1	07-09-2001
			EP 1268661 A1	02-01-2003
			JP 2003531923 T	28-10-2003
			US 2003166781 A1	04-09-2003
<hr/>				
US 2002012781	A1	31-01-2002	DE 19644675 A1	30-04-1998
			DE 19725975 A1	24-12-1998
			CA 2219156 A1	28-04-1998
			EP 0838293 A2	29-04-1998
			JP 10168201 A	23-06-1998
<hr/>				
EP 0384694	A	29-08-1990	AT 143029 T	15-10-1996
			CA 2010320 A1	20-08-1990
			DE 69028560 D1	24-10-1996
			DE 69028560 T2	06-03-1997
			EP 0384694 A2	29-08-1990
			JP 2289637 A	29-11-1990
			JP 2851891 B2	27-01-1999
			KR 9308736 B1	13-09-1993
			US 5218049 A	08-06-1993
<hr/>				
EP 1323524	A	02-07-2003	DE 10164015 A1	17-07-2003
			WO 03055681 A1	10-07-2003
			EP 1323524 A1	02-07-2003
<hr/>				

WO 2004/026946

PCT/EP2003/010077

Process for producing a packaging composed of a thermoformable film with high heat distortion temperature and water-vapor barrier

5 The invention relates to a process for producing a packaging composed of a thermoformable film composed of thermoplastic polyolefins, via thermoforming, where, after thermoforming, the film has a high heat distortion temperature and has a high water-vapor barrier.

10 JP 2000 202951 A2 discloses thermoformable films with a multilayer structure composed of a mostly halogen-containing polymer, such as polyvinyl chloride (PVC) as backing film and of a mixture of an amorphous cycloolefin copolymer (COC) with a semicrystalline high-density polyolefin, such as high-density polyethylene (HDPE), low-density polyethylene (LDPE), or linear low-density polyethylene (LLDPE) as outer layers.

15 However, disadvantages of that material are the halogen content in the backing film and the heat distortion temperature which is mostly unsatisfactory and which is not sufficient to allow the thermoformed film to be subjected to steam-sterilization without dimensional change.

20 A polymer mixture comprising amorphous COC has been disclosed per se in DE-A 100 09 646, as are films or blister packs produced from the polymer mixture. Although the specification says that the mixture described is suitable for influencing relaxation behavior, shrinkage behavior, or heat distortion temperature, it says nothing concerning the nature and the extent

25 of the heat distortion temperature achieved.

It was an object of the present invention to find a novel process which can produce packaging and which uses a film which has very good thermoformability. The resultant packaging produced via thermoforming is

30 intended to have an improved heat distortion temperature, and in the most favorable case therefore to have a heat distortion temperature sufficiently high to permit steam sterilization of the film, i.e. to prevent the film from changing its geometric dimensions on exposure to a temperature in the range up to 121°C for a period of at least 20 min. In addition to this

35 property, the packaging is also intended to provide a reliably good barrier to the passage of water vapor, and be capable of economic industrial production.

This object is achieved via a process of the general type mentioned at the

outset, its characterizing feature being that the thermoformable film comprises an amount in the range from 5 to 100% by weight, preferably from 20 to 90% by weight, particularly preferably from 25 to 80% by weight, of COC with a glass transition temperature T_g in the range from 65 to 200°C, measured to DIN EN ISO 11357-1 with the aid of a DSC at a heating rate of 10 K/min, and which comprises producing therefrom, via thermoforming at a temperature in the range from 70 to 170°C, preferably from 80 to 160°C, a packaging whose heat distortion temperature is in the range from 60 to 200°C, preferably from 80 to 200°C, particularly preferably from 110 to 180°C.

The thermoforming of the inventive process is advantageously carried out for a period of from 0.5 to 10 s, preferably from 1 to 7 s, at the appropriate temperature.

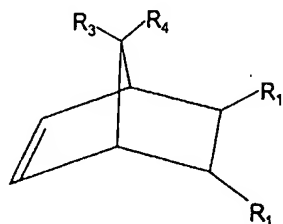
The average molar mass of the cycloolefin copolymers can be controlled during their preparation via hydrogen feed, catalyst concentration variation, or temperature variation. The thermoformable film suitable for the inventive process comprises cycloolefin copolymers with average molar masses M_w in the range from 500 to 2 000 000 g/mol, preferably from 1000 to 1 000 000 g/mol, in particular from 3000 to 500 000 g/mol. These molar masses determined by gel permeation chromatography (GPC) in chloroform at 35°C, using an RI detector, are relative and are based on calibration with narrowly distributed polystyrene standards.

The cycloolefin copolymers described have viscosity numbers VN to DIN 53 728 in the range from 5 to 5000 ml/g, preferably from 5 to 2000 ml/g, and in particular from 5 to 1000 ml/g.

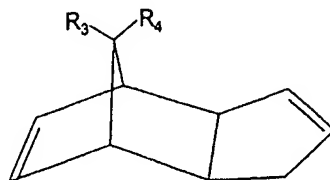
The thickness of the thermoformable film is generally in the range from 5 to 1000 μm , preferably from 50 to 600 μm , particularly preferably from 100 to 500 μm . This film may take the form of a monofilm or of a multilayer film with two, three, or even more layers, but the thickness of the COC-containing layer here should amount to at least 10% of the total thickness of the multilayer film.

The COC present in the thermoformable film generally contains from 0.1 to 100% by weight, preferably from 0.1 to 99.9% by weight, based on the total

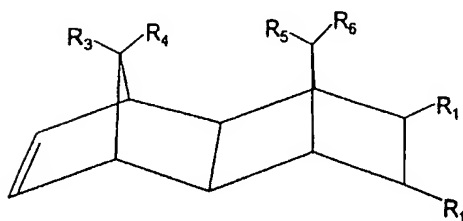
weight of the cycloolefin copolymer, of polymerized units which derive from at least one polycyclic olefin of the formulae I, II, II', III, IV, V or VI



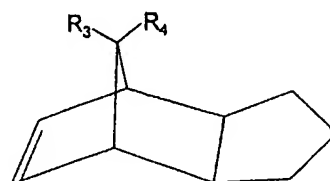
(I)



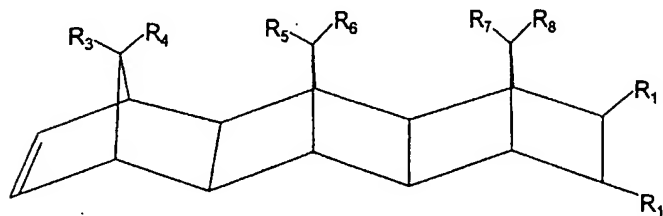
(II)



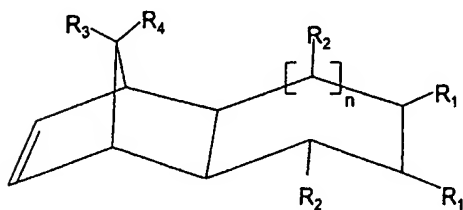
(III)



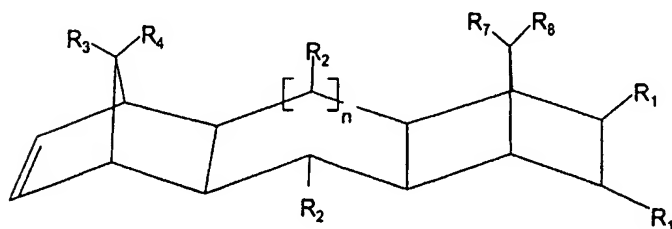
(II')



(IV)



(V)

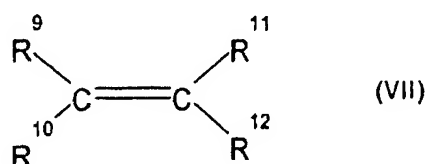


(VI)

where R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 and R^8 are identical or different and are
5 a hydrogen atom or a C₁-C₂₀-hydrocarbon radical, such as a linear or

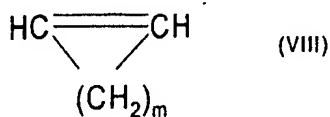
branched C₁-C₈-alkyl radical, C₆-C₁₈-aryl radical, C₇-C₂₀-alkylenearyl radical, on a cyclic or acyclic C₂-C₂₀-alkenyl radical, or form a saturated, unsaturated or aromatic ring, where identical radicals R¹ to R⁸ in the various formulae I to VI may have a different meaning and, where n is from 0 to 5, and

containing, based on the entire weight of the cycloolefin copolymer, from 0 to 99.9% by weight, preferably from 0.1 to 99.9% by weight, of polymerized units which derive from one or more acyclic olefins of the formula VII



where R⁹, R¹⁰, R¹¹ and R¹² are identical or different and are a hydrogen atom or a linear or branched, saturated or unsaturated C₁-C₂₀-hydrocarbon radical, such as a C₁-C₈-alkyl radical or a C₆-C₁₈-aryl radical.

The cycloolefin copolymers used may moreover contain from 0 to 45% by weight, based on the total weight of the cycloolefin copolymer, of polymerized units derived from one or more monocyclic olefins of the formula VIII



where m is a number from 2 to 10.

The cyclic olefins also include derivatives of these cyclic olefins having polar groups, such as halo, hydroxyl, ester, alkoxy, carboxyl, cyano, amido, imido, or silyl groups.

For the purposes of the invention, preference is given to cycloolefin copolymers which contain polymerized units deriving from polycyclic olefins of the formula I or III, and polymerized units deriving from acyclic olefins of the formula VII, in particular olefins having underlying norbornene structure,

e.g. norbornene, tetracyclododecene and, where appropriate, vinylnorbornene or norbornadiene.

5 Preference is also given to cycloolefin copolymers which contain polymerized units derived from acyclic olefins having terminal double bonds, such as α -olefins having from 2 to 20 carbon atoms, particularly preferably ethylene or propylene, examples being norbornene-ethylene copolymers and tetracyclododecene-ethylene copolymers.

10 Preferred terpolymers are ethylene-norbornene-vinylnorbornene, ethylene-norbornene-norbornadiene, ethylene-tetracyclododecene-vinylnorbornene, ethylene-tetracyclododecene-vinyltetracyclododecene, or ethylene-norbornene-dicyclopentadiene terpolymers.

15 A very particularly preferred COC which may be used is a copolymer of ethylene and norbornene.

20 The proportion of the polymerized units derived from a polyene, preferably vinylnorbornene or norbornadiene, is from 0.1 to 50.0 mol%, particularly preferably from 0.1 to 20.0 mol%, and the proportion of the acyclic monoolefin of the formula VII is from 0 to 99.9 mol%, preferably from 5.0 to 80.0 mol%, based on the entire structure of the cycloolefin polymer. In the terpolymers described, the proportion of the polycyclic monoolefin is from 0.1 to 99.9 mol%, preferably from 3.0 to 75.0 mol%, based on the entire
25 structure of the COCs.

The thermoformable film may be transparent or else, via addition of polymers which do not form a homogeneous mixture with the COC, or of pigments, may take the form of an opaque film, or may be produced in the
30 form of a colored film, using soluble dyes.

The use of the COC not only improves the sealability and the slip properties of the film, but also increases ink adhesion to the inventively produced packaging when it is inscribed or printed.

35

Blends of the polymers mentioned with typical plastics additives, such as antioxidants, metal deactivators, light stabilizers, plasticizers, lubricants, processing aids, antistatic agents, optical brighteners, biostabilizers, flame retardants, or else fillers and reinforcing agents, are also suitable (see also

Gächter, Müller, *Plastics Additive Handbook*, 4th edition, 1993, Munich, Hanser).

5 The cycloolefin copolymers may be prepared in a known manner at temperatures of from -78 to 200°C and at a pressure of from 0.01 to 200 bar, in the presence of one or more catalyst systems which comprise at least one transition metal compound and, if appropriate, comprise a cocatalyst and, if appropriate, comprise a support material. Suitable transition metal compounds are metallocenes, in particular stereorigid
10 metallocene. Examples of catalyst systems suitable for the preparation of the COCs are described by way of example in US-A-5,008,356, EP-A-0 407 870, EP-A-0 485 893, and EP-A-0 503 422, incorporated herein by way of reference.

15 The cycloolefin copolymers may also be prepared by other methods described briefly below: catalyst systems based on mixed catalysts composed of titanium salts and of organylaluminum compounds are described in DD-A-109 224 and DD-A-237 070. EP-A-0 156 464 describes a preparation method using vanadium-based catalysts.

20 The cycloolefin copolymers may also be obtained via ring-opening polymerization of at least one of the monomers having the formulae I to VI, followed by hydrogenation of the products obtained.

25 The polymerization may also take place in two or more stages, and the product here may also be block copolymers, in which connection see DE-A-42 05 416.

COCs are polyolefins which are solid at room temperature despite irregular
30 arrangement of the molecular chains. The heat distortion temperatures of the cycloolefin copolymers can be adjusted within a wide range. For cycloolefin copolymers, the glass transition temperature T_g , measured to DIN EN ISO 11357-1 with the aid of a DSC at a heating rate of 10 K/min can be utilized as a guide to the heat distortion temperature determined to
35 ISO 75 part 1 and part 2 on injection moldings. The cycloolefin copolymers described have glass transition temperatures in the range from 65 to 200°C, preferably from 85 to 200°C, in particular from 120 to 190°C. The inventive film may also, if appropriate, comprise mixtures of various COCs with different glass transition temperatures.

The density of the cycloolefin copolymers used in the present invention is usually in the range from 0.9 to 1.1 g/cm³, preferably from 0.9 to 1.05 g/cm³.

5

Suitable polyolefins which may be used alongside the COC in the film of the invention are high- or low-density polyethylenes (HDPE, LDPE, LLDPE), ethylene-vinyl acetate copolymer, ionomer, polypropylene, olefin copolymers, other thermoplastics, or mixtures thereof.

10

There are embodiments of the inventive process in which the thermoformable film is combined with other films to give a multilayer composite. The composite may be produced via lamination of films previously produced separately, via coextrusion, or via extrusion coating or extrusion lamination. Between the individual layers there may also be other layers improving adhesion. The substances used for this purpose may comprise at least one polymer and are well known per se.

15

It was particularly surprising that the cut film, with all of its components, arising during the manufacturing process for the thermoformable film can be reused in the form of regrind and therefore recycled, without any adverse effect on the thermoformability of the film or on the heat distortion temperature of the packaging produced therefrom. This permits a marked improvement in the cost-effectiveness of the inventive process and permits a reduction in pollution.

25

The layer which improves adhesion may advantageously be applied in the melt or else in the form of a solution, suspension or solvent-containing adhesive.

30

Thermoformable films for the inventive process may, by way of example, be produced via a known process for producing a mono- or multilayer plastics film by compressing the polymers for the film and/or the polymer mixtures in an extruder, heating them, and then extruding the melt or the melts via a flat-film die, and drawing off the resultant film on one or more rolls or on steel belts. Any additives added may be present by this stage in the polymer or in the polymer mixture, or may be added via masterbatch technology.

35

The melt(s) may also be extruded via an annular die, the resultant film being processed in a blown-film system to give the film and being collapsed by way of rolls or by way of belts.

5

One or both surface(s) of the film may, if appropriate, be corona- or flame-treated by known methods. Treatment of the surface prepares it for subsequent inscription or printing by well-known methods.

- 10 It was particularly surprising that the inventive process using the thermoformable film, all of the details of which have been described above, features particularly good reproduction of detail during thermoforming, and it was especially surprising that very uniform wall thickness is obtained during thermoforming. It was also surprising that two films produced in this way have very good sealing behavior with respect to one another, i.e.
- 15 leakproof sealed composites can be produced with a low minimum sealing temperature and can then be separated again manually, or bonds incapable of mechanical separation can be produced at an elevated sealing temperature. Another advantage of the thermoformable film is its excellent
- 20 stamping performance, evidenced by no formation of sharp edges or corners during the stamping-out process.

Examples

- 25 The following starting materials were used in the examples below:

1. Ethylene-norbornene copolymer with a glass transition temperature (T_g) of 80°C and a viscosity number (VN) of 80 ml/g (trade name [®]Topas 8007, Ticona GmbH, Frankfurt am Main).
- 30 2. Ethylene-norbornene copolymer with T_g of 140°C and a VN of 60 ml/g (trade name [®]Topas 6013, Ticona GmbH, Frankfurt am Main).
3. Polyethylene (trade name [®]Lupolex 18QFA, Basell GmbH)
- 35 4. Polyethylene (trade name [®]Luflexen 18PFAX, Basell GmbH)
5. Polypropylene (trade name HB600TG, Borealis)

The materials mentioned were used in the examples shown in table 1 to produce films via extrusion, and these were stretched by 100% at the stated temperatures. The change in length of these stretched films was then determined as a function of temperature over 20 min. The shrinkage value is calculated from the difference in length prior to and after heat-aging, divided by the initial length. The shrinkage is a measure of the heat distortion temperature of the thermoformed films, e.g. thermoformed blister packs.

Table 1

Example	COC	Polyolefin	Stretching temperature [°C]	Shrinkage temperature* [°C]	Water-vapor permeability [g/m ² ·d]
1a	100% 8007	-	90	80	1
1b	80% 8007	20% 18QFA	90	75	1.2
1c	60% 8007	40% 18QFA	90	70	1.5
1d	20% 8007	80% 18QFA	90	30	3.8
2a	100% 6013	-	150	142	1.3
2b	80% 6013	20% 18PFAX	150	144	1.5
2c	60% 6013	40% 18PFAX	150	141	1.8
2d	40% 6013	60% 18PFAX	150	144	2.9
2e	20% 6013	80% 18PFAX	150	143	4.2
c1	-	100% 18QFA	90	<30	4.8
c2	-	100% 18PFAX	150	80	4.7
c3	-	100% PP	70	65	2.5

* The shrinkage temperature stated is the temperature at which shrinkage after 20 min amounts to precisely 5%.

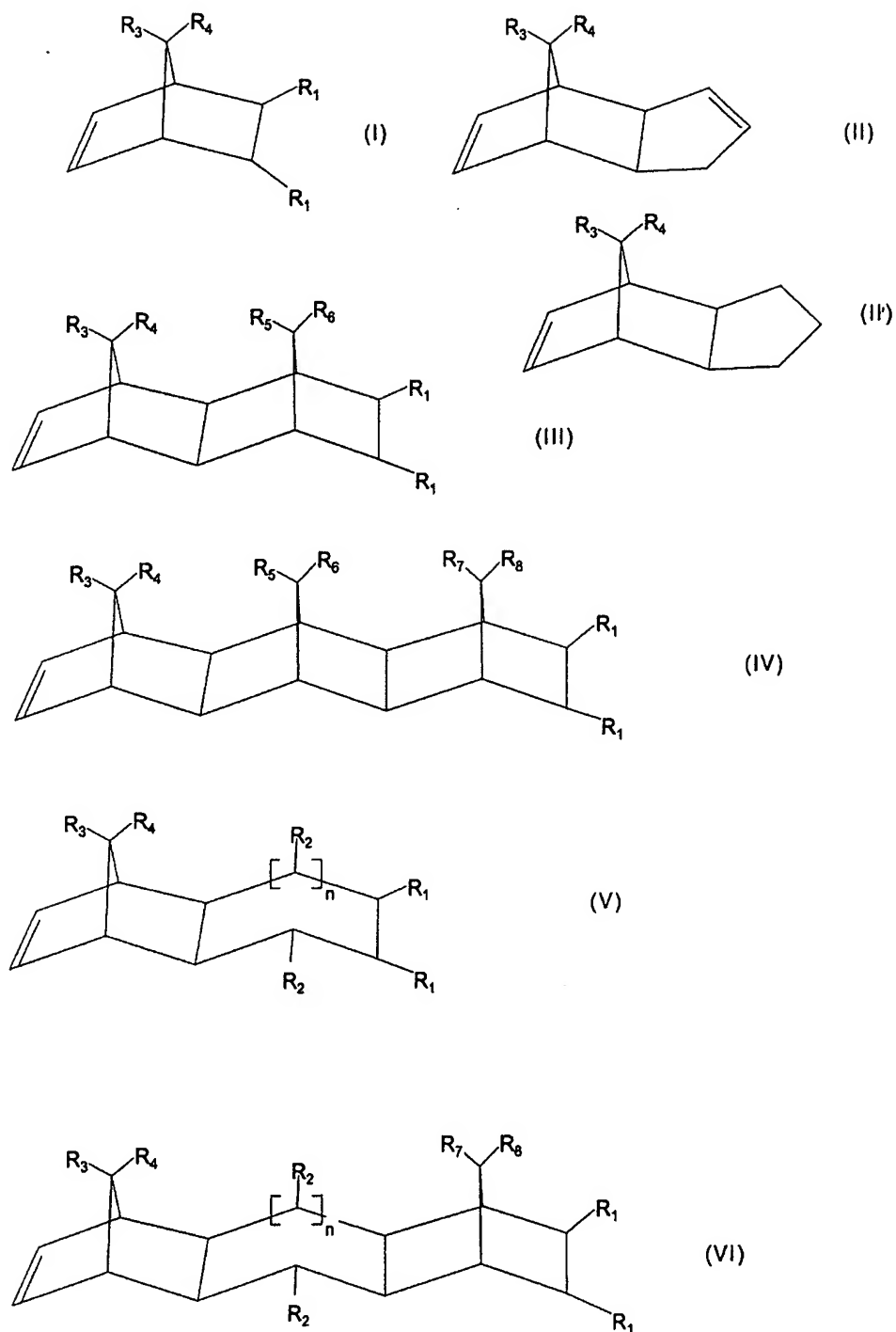
** Water-vapor permeability was measured to ASTM F 372 at a temperature of 38°C and at a relative humidity of 90%, and standardized to a 100 µm film.

The values in table 1 clearly show the increase in heat resistance of all of the polyolefin films via blending with COC. By way of example, thermoformed blisters composed of films which comprise COC with T_g of 140°C are sterilized using steam at a temperature of 121°C without any recovery

shrinkage or any dimensional change.

Patent claims

1. A process for producing a packaging composed of a thermoformable film composed of thermoplastic polyolefins, via thermoforming, where, after thermoforming, the film has an improved heat distortion temperature and a high water-vapor barrier, which comprises using, in the thermoformable film, an amount in the range from 5 to 100% by weight, based on the total weight of polyolefins, of COC with a glass transition temperature T_g in the range from 65 to 200°C, measured to DIN EN ISO 11357-1 with the aid of a DSC at a heating rate of 10 K/min, and which comprises producing therefrom, via thermoforming at a temperature in the range from 70 to 170°C, preferably from 80 to 160°C, a packaging whose heat distortion temperature is in the range from 60 to 200°C, preferably from 80 to 200°C, particularly preferably from 110 to 180°C.
2. The process as claimed in claim 1, wherein the COC has an average molar mass, expressed as M_w , in the range from 500 to 2 000 000 g/mol, preferably from 1000 to 1 000 000 g/mol, in particular from 3000 to 500 000 g/mol.
3. The process as claimed in claim 1 or 2, wherein the COC has a viscosity number to DIN 53 728 in the range from 5 to 5000 ml/g, preferably from 5 to 2000 ml/g, and in particular from 5 to 1000 ml/g.
4. The process as claimed in one or more of claims 1 to 3, wherein the thermoformable film is a monofilm or a multilayer film and has a total thickness in the range from 5 to 2000 μm , preferably from 50 to 500 μm , particularly preferably from 200 to 400 μm .
5. The process as claimed in one or more of claims 1 to 4, wherein the COC contains, based on the total weight of the COC, from 0.1 to 100.0% by weight, preferably from 0.1 to 99.9%, of polymerized units which derive from at least one polycyclic olefin of the formulae I, II, II', III, IV, V or VI

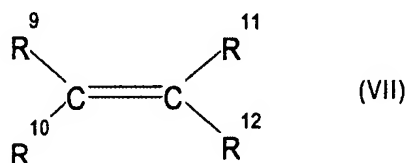


where R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , and R^8 are identical or different and are a hydrogen atom or a C_1 - C_{20} -hydrocarbon radical, such as a linear or branched C_1 - C_8 -alkyl radical, C_6 - C_{18} -aryl radical, C_7 - C_{20} -alkylenearyl radical, or a cyclic or acyclic C_2 - C_{20} -alkenyl

radical, or form a saturated, unsaturated or aromatic ring, where identical radicals R^1 to R^8 in the various formulae I to VI have a different meaning, and where n indicates values from 0 to 5,

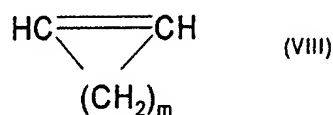
5 and

contains, based on the total weight of the cycloolefin copolymer, from 0 to 99.9% by weight, preferably from 0.1 to 99.9% by weight, of polymerized units which derive from one or more acyclic olefins of the formula VII



15 where R^9 , R^{10} , R^{11} and R^{12} are identical or different and are a hydrogen atom, a linear, branched, saturated or unsaturated C_1 - C_{20} -hydrocarbon radical, such as a C_1 - C_8 -alkyl radical or a C_6 - C_{18} -aryl radical.

20 6. The process as claimed in claim 5, wherein the COC contains, based on its total weight, an amount of from 0 to 45% by weight of polymerized units which derive from one or more monoolefinic olefins of the formula VIII



25

where m is a number from 2 to 10.

30 7. The process as claimed in any of claims 1 to 6, wherein the COC has a glass transition temperature T_g in the range from 85 to 200°C, preferably from 120 to 190°C, and wherein the process comprises, where appropriate, a mixture of COCs with different T_g .

8. The process as claimed in any of claims 1 to 7, wherein the

thermoformable film comprises, as other polyolefins, high- or low-density polyethylenes (HDPE, LDPE, LLDPE), ethylene-vinyl acetate copolymer, ionomer, polypropylene, olefin copolymers, plastomers, or a mixture of these.

5

9. The process as claimed in any of claims 1 to 8, wherein the thermoformable film comprises up to 40% by weight of cut film arising during the production process in the form of regrind.

- 10 10. A packaging, produced by a process as claimed in one or more of claims 1 to 9, which, after thermoforming of the thermoformable film, has a heat distortion temperature in the range from 60 to 200°C, preferably from 80 to 200°C, particularly preferably from 110 to 180°C.

15

11. The packaging as claimed in claim 10, which is a blister pack.

Abstract

Process for producing a packaging composed of a thermoformable film with high heat distortion temperature and water-vapor barrier

5

A process for producing packaging composed of thermoformable film composed of thermoplastic polyolefins provides the thermoforming of the film at temperatures in the range from 70 to 170°C, thus giving packaging which has a high heat distortion temperature in the range from 60 to 200°C and which has a high water-vapor barrier. The thermoformable film
10 comprises an amount in the range from 5 to 100% by weight of COC with a glass transition temperature T_g in the range from 65 to 200°C.